

Elvira Vidović

ISSN 0350-350X
GOMABN 55, 2, 84-100
Pregledni rad / Review

METANOL – ZVIJEZDA MEĐU KEMIKALIJAMA

Sažetak

Metanol je važna sastavnica globalne ekonomije, a industrija metanola jedna je od najdinamičnijih industrija. Upotrebljava se za proizvodnju velikog broja kemikalija, a sve više i izravno kao gorivo ili dodatak gorivu. Metanol se može proizvoditi iz velikog broja sirovina uključujući još uvijek prevladavajuće fosilne sirovine, ali i iz poljoprivrednih proizvoda, komunalnog otpada, drveta i različitih vrsta biomase. Metanol je značajna sirovina za proizvodnju benzina u MTG (Methanol to Gasoline) procesu koji je konkurencija tradicionalnom postupku Fischer-Tropschove sinteze, a u MTO (Methanol to Olefins) procesu metanol se upotrebljava za proizvodnju etilena i propilena. Istražuje se mogućost njegove proizvodnje iz ugljikovog dioksida, kao što je to pokazano u Carbon Recycling International, prvoj tvornici komercijalnih razmjera. Poticaj ponovnom oživljavanju proizvodnje metanola u SAD-u došao je zbog jeftinog plina iz škrljevca. Dodatna velika prednost metanola kao goriva njegova su svojstva: visok oktanski broj, učinkovito izgaranje, manje emisije štetnih nusproizvoda u usporedbi s benzinom i relativno niska cijena, kao i mogućnost uporabe postojeće infrastrukture za benzin. Ekonomija metanola nazire se kao buduća ekonomija gdje metanol zamjenjuje fosilna goriva kao način skladištenja energije, gorivo za različita vozila te sirovina za sintezu ugljikovodika i njihovih krajnjih proizvoda. Metanol pokazuje i određene nedostatke: upola niža gustoća energije (po masi ili volumenu) u odnosu na benzin i za jednu četvrtinu manja spram etanola, korozivnost prema metalima kao što su aluminij, cink i mangan, slaba isparivost na niskim temperaturama – poteškoće s pokretanjem motora na čisti metanol, te njegov neučinkovit rad dok se ne zagrije. Dok se u drugim zemljama intenzivno istražuju mogućnosti njegovog umješavanja u benzine, u Kini se već naširoko upotrebljavaju različite mješavine s udjelom metanola u rasponu od 5 % (M5) do 100 % (M100). Uporaba čistog metanola kao brodskog goriva ima niz prednosti za okoliš, ali je ta primjena još uvijek u povojima. Metanol se također može upotrebljavati kao gorivo u elektranama i gorivnim člancima, te kao gorivo u domaćinstvima. Svjetska proizvodnja metanola iznosila je oko 70 milijuna tona 2014. godine, a polovicu od toga otpada na Kinu. Potražnja za metanolom u Kini raste 12 % godišnje (u svijetu 3 %) te će se prema prognozama potrošnja u Kini povećati na 97 MMT do 2022. godine.

Poticaji zainteresiranih strana i dionika za povećanjem proizvodnje i primjene metanola za raznorodne namjene dolaze s različitih strana i s različitih osnova te potvrđuju njegovu rastuću važnost.

Ključne riječi: metanol, gorivo, ekonomija metanola, plin iz škriljevca

METHANOL – A STAR AMONG CHEMICALS

Abstract

Methanol is an important actor of the global economy whereat the industry methanol is one of the most dynamic industries. It is used for production of a large number of chemicals; recently, more and more directly as a fuel or fuel additive. Methanol can be produced from a wide range of raw materials including still prevailing fossil raw materials, but also from agricultural products, municipal waste, wood and varied biomass. Methanol is a major raw material for the production of gasoline in the MTG (Methanol to Gasoline) process, which is competing with the traditional Fischer-Tropsch synthesis, while in the MTO (Methanol to Olefins) process methanol is used for manufacturing of ethylene and propylene. The possibility of its production from carbon dioxide is examined as is shown in Carbon Recycling International, the first commercial-scale plant. The cheap shale gas spurred on the revival of methanol production in the USA. The additional major advantages of methanol are its characteristics: high octane rating, efficient combustion, lower emissions of harmful by-products compared with gasoline and relatively low cost, as well as the possibility to use the existing gasoline infrastructure. Economy methanol looms as a future economy where methanol replaces fossil fuels as a means of energy storage, fuel for vehicles and raw material for the synthesis of hydrocarbons and their products. However, methanol shows disadvantage: half lower energy density (by weight or volume) with respect to gasoline and a quarter lower than ethanol, corrosive to metals such as aluminum, zinc and manganese, low volatility at low temperatures - engines can be difficult to start, and they run inefficiently until warmed up. While the possibility of methanol blending is studied intensively in other countries different mixtures of methanol containing in the range of 5 % (M5) to 100 % (M100) are already widely used in China. Using pure methanol as a bunker fuel for ships has many advantages for the environment, but this application is still in its infancy. Also, methanol can be used as fuel in power plants, fuel cells and as a fuel in households. World's production of methanol was around 70 million tons in 2014, half of that accounts for China. The demand for methanol in China is growing 12 % a year (in the world 3 %) and according to forecasts the consumption in China will increase to 97 MMT by 2022. Incentives of interested parties and stakeholders to increase the production and usage of methanol for diverse applications come from different sides but confirm its growing importance.

Key words: methanol, fuel, methanol economy, shale gas

Industrija metanola

Industrija metanola jedna je od najdinamičnijih industrija, iznimno podložna promjenama. Obuhvaća proizvodnju temeljne kemikalije, koja ima brojne daljnje primjene u proizvodnji boja, otapala i plastike te inovativne primjene u energetici, za transportna goriva i gorivne članke. Metanol se upotrebljava za proizvodnju octene kiseline, formaldehida, plastika, ljepila, pjene, iverice, otapala i tekućina za pranje, a sve više i izravno kao gorivo ili dodatak gorivu, naročito u Kini. Ali metanol je također značajna sirovina za proizvodnju benzina u MTG (Methanol to Gasoline) procesu koji je konkurencija tradicionalnom postupku Fischer-Tropschove sinteze (FTS) [1]. U MTO procesu (Methanol to Olefins) metanol se može upotrebljavati za proizvodnju etilena i propilena i njihovih produkata, koji se još uvijek pretežito dobivaju iz nafte i prirodnog plina. Sve to čini metanol važnom kemikalijom i sastavnicom naše globalne ekonomije. Industrija metanola u svjetskim razmjerima vrijedi 36 milijardi dolara godišnje i osigurava 100 000 radnih mjesta, a metanol se ubraja među 5 najvažnijih kemikalija koje se transportiraju u svijetu [2]. Svjetska trgovina metanolom iznosila je više od 9,97 milijardi dolara 2013. godine. Europa je uglavnom izvoznik dok su Azija i Pacifik uvoznici metanola premda se u tom dijelu svijeta proizvodi više od polovice metanola jer troše oko 63 % ukupno proizvedenog metanola, a predviđa se i snažan daljnji rast tog tržišta.

Potražnja i proizvodnja metanola

Kako će rastuća primjena metanola kao goriva doprinijeti ukupnom rastu proizvodnje?

Metanol je uistinu globalna roba pri čemu se svaki dan više od 80 000 metričkih tona metanola isporučuje između kontinenata. Diljem svijeta, više od 90 tvornica metanola imaju kombinirani kapacitet proizvodnje od oko 100 milijuna metričkih tona (90 milijardi litara), a svaki dan više od 100 000 tona metanola upotrebljava se kao kemijska sirovina ili gorivo u transportu (225 milijuna litara) [2]. Mnoge vlade pokrenule su programe za uključivanje metanola u svoje nacionalne energetske strategije. Kina je nedvojbeno uložila najviše jer troši više metanola u obliku goriva od svih drugih zemalja zajedno.

Prema prognozama, globalno tržište metanola moglo bi premašiti 110 milijuna tona do 2024. godine. Oko 32 % metanola upotrebljavalo se za proizvodnju formaldehida 2012. godine, a 2014. se taj udio smanjio na 28 % što je u skladu s predviđanjima da će taj broj pasti na približno 25 % do 2016. godine, pri čemu će porasti udio primjene kao goriva na oko 31 %. Od 61 milijuna tona metanola proizvedenog u svijetu 2013. više od 40 % potrošeno je kao energent. Također, predviđa se da će primjena za MTO procese porasti sa ca 0 % (2009.), 6 % (2011.) na 22 % (2016.) i to pretežito u Kini. Prema nekim podacima svjetski rast potrošnje metanola u periodu od 2010. do 2012. bio je 23 %, pri čemu je glavnina rasta ostvarena u Kini, dok je prema drugim izvorima Kina imala toliki porast u periodu 2006.-2011. (tablica 1). Očekivanja da će Kina konzumirati polovicu svjetske proizvodnje metanola ostvarila su se 2014. godine s količinom od oko 35 milijuna t.

Prema istom izvoru potražnja za metanolom u Kini raste 12 % godišnje (u svijetu 3 %) te će se prema prognozama potrošnja u Kini povećati sa 31 MMT (2012.) na 97 MMT (2022.). Sjedinjene Američke Države trošile su oko 6,5 milijuna t 2013. godine kako je objavio IHS Chemical [3-5].

Tablica 1: Porast potražnje za metanolom u Kini i ostatku svijeta u posljednjem desetljeću [5]

Potražnja u Kini 2006. – 2011.	23,8 %
Potražnja u ostatku svijeta 2006. – 2011.	-0,15 %
Potražnja u Kini 2011. – 2016.	19,5 %
Potražnja u ostatku svijeta 2011. – 2016.	3,1 %

U narednih pet godina očekuje se da će potražnja za metanolom premašiti 100 milijuna tona [6]. Naravno, većinu od te potražnje potiče Kina, koja je najveći svjetski proizvođač i potrošač metanola. Samo 2014. godine u Kini su proizvodni kapaciteti metanola povećani za 10,5 milijuna tona približivši se ukupno broju od 67 milijuna tona. Druga značajka u globalnoj opskrbi metanolom je ponovno oživljavanje proizvodnje u SAD-u koju je potaknuo plin iz škrljevca. Tvornice koje su jedva opstajale više od desetljeća ponovno rade punim kapacitetom ili se cijele tvornice sele iz Čilea u Louisianu radi korištenja jeftinog prirodnog plina, a grade se i nove tvornice. Očekuje se da će SAD do 2018. ponovno postati neto izvoznik metanola. Za tri najvažnije primjene metanola kao goriva u Kini se troši oko 87 % metanola: proizvodnja MTBE, DME i izravno umješavanje u benzin. Biodizel i potrošnja metanola u MTG pogonima čine preostalih 13 % potražnje u Kini.

Mogućnosti primjene metanola kao goriva značajno se razlikuju u pojedinim svjetskim regijama. Mogućnosti su široke, a obuhvaćaju sljedeće (slika 1) [3,7]:

1) **Benzinske mješavine:** U nekim zemljama metanol se umješava u benzine. Metanol ima dobra svojstva kao komponenta za namješavanje goriva - visok oktanski broj, učinkovito izgaranje, emitira manje štetnih nusproizvoda od benzina i relativno je jeftin. U pojedinim zemljama (Nizozemska i Australija) ispitivana je primjena **GEM goriva** (benzin, etanol i metanol).

Različite mješavine s udjelom metanola u rasponu od 5 % (M5) do 100 % (M100) naširoko se upotrebljavaju u Kini, gdje se metanol proizvodi iz ugljena. Kinezi su prvenstveno usredotočeni na učinkovitost i cijenu proizvodnje. Zanimljivo je da metanol već sudjeluje s oko 8 % kao gorivo u transportu, uglavnom za lake kamione i javni prijevoz. U Kini su 2012. godine imali 1200 benzinskih postaja za metanol i 200 tvornica metanola.

2) **Brodsko gorivo:** Kako se broderska industrija suočava sa strogim propisima, posebno vezano za emisije sumporovih oksida u područjima s kontroliranim emisijama (Emission Control Areas, ECA zone), doći će do velikih promjena u mješavinama brodskih goriva koja upotrebljavaju brodari. Uporaba čistog metanola kao brodskog goriva ima niz prednosti za okoliš, ali je ta primjena još uvijek u povojima.

Rezultati dvaju švedskih istraživačkih projekata ukazuju na dobar potencijal metanola za primjenu kao goriva u brodarstvu. Prvi projekt pod nazivom *Efficient Shipping with Low Emissions* počeo je 2009. Metanol ima veliki potencijal zbog čistog izgaranja, široke dostupnosti, prihvatljive cijene, relativno jednostavne distribucije, pogodnosti korištenja u brodskim motorima nakon njihove prilagodbe. Razvoj obnovljivog metanola smatra se pozitivnim korakom s obzirom na zahtjeve za nižim ugljičnim otiskom brodskog prijevoza.

3) **Dimetil-eter (DME):** Projekt SPIRETH (Švedska) gdje se metanol prevodi u dimetil-eter koji služi za pogon brodskih motora. Brodarska prijevozna industrija suočava se s ozbiljnim izazovima vezanim za zakonsku regulativu koja propisuje smanjenje ispušnih emisija (sumporovih i dušikovih oksida), pri čemu bi metanol mogao biti jeftina i dostupna alternativa teškom loživom ulju. Dimetil-eter može se rabiti za namješavanje u UNP (LPG), kao zamjena za LPG gorivo za namjene grijanja i kuhanja, kao gorivo u modificiranim dizelovim motorima, i za proizvodnju električne energije.

4) **Metil-tercijarni-butil eter (MTBE):** Oksigenat koji se dodaje u benzin radi povećavanja oktanskog broja. Uporaba MTBE u benzinskoj smjesi također omogućuje čišće izgaranje, uz manje emisije onečišćenja.

5) **Biodizel:** dobiva se kemijskom reakcijom biljnog ulja ili životinjske masti s alkoholom, na primjer metanolom pri čemu nastaje spoj poznat kao masna kiselina alkil estera. Kad se rabi metanol, produkt je metilni ester masne kiseline (FAME).

6) **Benzin iz metanola (MTG):** odnosi se na postupak pripreme benzina iz metanola. Na neki način, MTG je pogrešan naziv jer metanol je često intermedijer u procesu, a proizvodnja uključuje i ugljen ili plin.

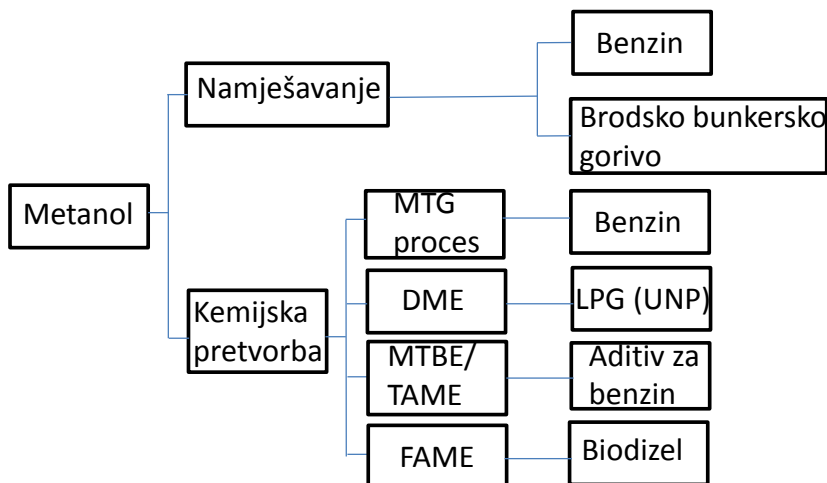
7) **Ostalo:** Metanol se također može upotrebljavati:

- Kao gorivo u elektranama i gorivnim člancima (PAFC - solid oxide fuel cell, MCFC molten carbonate fuel cell, SOFC - phosphoric acid fuel cell) za proizvodnju električne energije. Metanol i DME mogu se upotrebljavati u postojećim plinskim turbinama za proizvodnju električne energije.

- Kao gorivo u domaćinstvima.

Metanol i DME mogu se upotrebljavati za zagrijavanje u poslovnim prostorima i kućama. DME se može upotrebljavati u plinskom štednjaku bez modifikacije. Također, DME se može pomiješati s UNP i upotrebljavati kao gorivo za kuhanje ili grijanje kao što to čine u Kini. U zemljama u razvoju metanol se rabi kao gorivo za kuhanje koje izgara mnogo čišće od drveta i time ublažava narušavanje kvalitete zraka.

Uporaba MTBE kao dodatka benzinu bit će posebno atraktivna u urbanim područjima gdje se želi smanjiti smog iz sve većeg broja poslovnih i osobnih vozila. Metanol ima mnoga povoljna svojstva u mješavinama s benzinom, ali konkurencija su mu drugi aditivi za benzine. Potrošnja DME kao goriva, bilo u smjesama sa UNP ili kao zamjena za UNP, najveća je u Kini. Zasad je neizvjesno hoće li druge regije proizvoditi DME u velikim razmjerima s namjenom primjene kao goriva.



Slika 1: Mogućnosti primjene metanola kao goriva

U tablici 2 dana je potražnja za metanolom za različite namjene 2013. godine kao i njegova potencijalna potražnja [8].

Tablica 2: Stvarna i potencijalna potražnja za metanolom za različite namjene

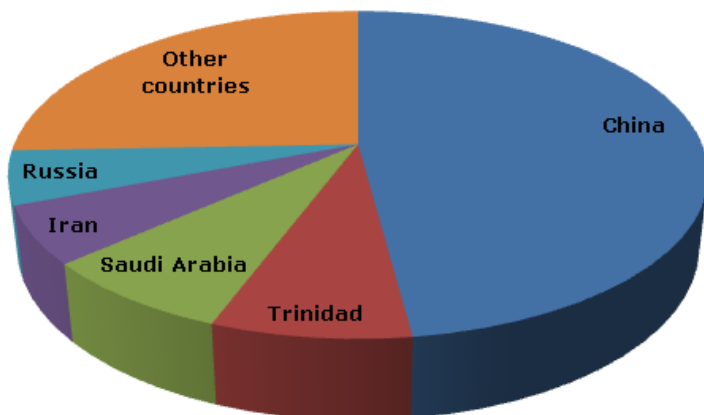
Razvoj tržišta metanola		
Primjena	Potražnja za MeOH (2013, 1000 tona)	Potencijalna potražnja za MeOH (1000 tona)
Alternativna goriva		
Namješavanje benzina i izgaranje	9224	40 000-50 000
Biodizel	1218	25 000-40 000
Dimetil-eter (DME)	4734	10 000-15 000
Proizvodnja električne energije	< 1	40 000-60 000
Gorivni članci	7	3 000-8 000
Metanol u olefine (MTO)	5886*	30 000-40 000
Metanol u benzine (MTG)	200**	15 000-35 000

* Pet MTO komercijalnih tvornica rade u Kini od travnja 2013. Nekoliko projekata je u fazi izgradnje.

** ExxonMobil MTG tvornica u Kini radi od 2009.

Proizvodnja metanola

Metanol se može proizvoditi iz velikog broja sirovina uključujući još uvijek prevladavajuće fosilne sirovine, ali i iz poljoprivrednih proizvoda, komunalnog otpada, drveta i različitih vrsta biomase. Što je još važnije, može ga se proizvesti iz ugljikovog dioksida, kao što je to pokazao Carbon Recycling International u prvoj tvornici komercijalnih razmjera [9]. U SAD-u plin iz škrljevca uzrokuje revoluciju u proizvodnji metanola te njegovoj primjeni kao goriva u transportu. Predviđen je porast proizvodnje na 16 milijuna tona do 2017. godine. Proizvodni kapaciteti metanola u svijetu premašili su 101,7 milijuna t 2013. pri čemu na azijsko-pacifičku regiju otpada približno 58 % (slika 2). Najveći proizvođači metanola su: Kina, Saudijska Arabija, Trinidad i Tobago, Iran i Rusija. Kompanije Methanex, Trinidad (Atlas Methanol Co Unlimited), Saudi Methanol Co, Methanol Holdings Trinidad, Zagros Petrochemical, Petronas, Shenhua Group Corporation Limited, Datang International Power Generation, Salalah Methanol Co, Oman Methanol Co LLC and Fanavaran Petrochemical Co najvažniji su dionici tržišta metanola [10].



Slika 2: Proizvodnja metanola u pojedinim zemljama (2012) [10]

Kineski porast iznosio je trećinu svjetskog rasta potrošnje nafte 2013. godine. Ovisnost Kine o uvozu nafte u kombinaciji s dobro poznatim problemima zagađenja zraka dva su velika razloga smanjivanja njene ovisnosti o fosilnim gorivima. Kina je svjesna problema vezanih za energetiku i ulaže mnogo u obnovljive izvore energije. Prema The Global Status Report, koji je objavio Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Kina je 2013. godine bila vodeći ulagač u svijetu u obnovljive izvore energije, s ukupnim ulaganjima od 56,3 milijardi dolara u vjetro, solarne i ostale obnovljive projekte. Kineska ulaganja čine 61 % ukupnih ulaganja u obnovljive izvore energije u zemljama u razvoju, tako da je Kina uložila više od svih europskih zemalja u obnovljive izvore energije.

Sve to vodi do ostvarivanja postavljenog cilja da se 20 % ukupne potrošnje energije u Kini dobiva iz obnovljivih izvora do 2020. godine [11]. Metanol je prepoznat kao jedan od načina kako se nositi s rastućim problemima zagađenja zraka u Kini. Stoga Kina intenzivno traga za mogućnostima primjene metanola kao alternative konvencionalnom parnom krekiranju za proizvodnju olefina tako da intenzivno razvijaju MTO tehnologiju. Trenutačno u Kini postoji 5 MTO tvornica, planirano ih je još 13, kapaciteta 9 milijuna tona godišnje. Međutim, osim prednosti to će vjerojatno imati i svoje negativne strane: doći će do gašenja CTL (coal-to-methanol) industrije, odnosno gubitka velikog broja radnih mjesta.

Kineska tvornica za proizvodnju metanola u SAD-u najveća u svijetu

Posljednjih nekoliko godina planiraju se i realiziraju brojni projekti koji podrazumijevaju velika ulaganja u proizvodnju metanola na teritoriju Sjedinjenih Američkih Država [9]. Ako bi se realizirali svi najavljeni projekti, to bi činilo ca 15 milijuna tona godišnje (tablica 3), što je približno pet puta više od sadašnjih kapaciteta SAD-a. To znači da bi se najveći dio (~80-90 %) izvezio u Kinu. Gradnja Shandong Yuhuang-ove najveće tvornice za proizvodnju metanola u St. James Parish (Louisiana, SAD) vrijedne 1,8 milijardi dolara započela je krajem 2015. godine. Tehnologija je kupljena od Air Liquide Global E&C Solutions, izvođač je Amec Foster Wheeler, a provedba projekta predviđena je u tri faze. Prva proizvodnja predviđena je za 2018. godinu. Nakon završetka prve faze, predviđena je gradnja druga dva pogona u narednih 10 godina. Prethodno veliko ulaganje Connell grupe već je u odmakloj fazi: izgradnja prve od dviju jedinica, koja će imati kapacitet od 3,6 milijuna tona godišnje što je gotovo dvostruko više u odnosu na dosadašnju najveću tvornicu u svijetu (Trinidad: 1,9 milijuna tona godišnje). Nakon prvog pogona predviđena je izgradnja i drugog, a ukupni kapacitet će premašivati potrebe SAD-a (6 – 6,5 milijuna tona godišnje). Poticaj za ova velika ulaganja došao je zbog jeftinog plina iz škrljevca koji je mnogo bolja sirovina za proizvodnju metanola nego ugljen. Dodatna je prevaga na strani plina iz škrljevca što se primjenom ugljena povećavaju CO₂ emisije. Osim ekoloških utjecaja, drugi razlog za izgradnju postrojenja za metanol ogromnih kapaciteta u SAD-u izvoz je u Kinu. Premda Kina proizvodi više od polovine svjetske proizvodnje metanola, to nije dostatno.

Tablica 3: Obznanjeni kineski projekti u SAD-u [9]

Tvrtka	Lokacija	Kapacitet (t/g)	Troškovi
Fund Connell USA Energy Chemical Investment	Texas City of Louisiana	$7,2 \times 10^6$	\$ $4,5 \times 10^9$
Yuhuang Chemical	St James Parish, Louisiana	3×10^6	\$ $1,9 \times 10^9$
Northwest Innovation Works	Tacoma, Washington	$1,6 \times 10^6$	\$ $1,8 \times 10^9$
Northwest Innovation Works	Oregon	$1,6 \times 10^6$	\$ 1×10^9
Northwest Innovation Works	Oregon	$1,6 \times 10^6$	\$ 1×10^9

Ekonomija metanola

Ekonomija metanola predložena je kao buduća ekonomija gdje metanol zamjenjuje fosilna goriva kao način skladištenja energije, gorivo za različita vozila te je sirovina za sintezu ugljikovodika i njihovih krajnjih proizvoda. Istaknuti zagovornik ekonomije metanola nobelovac je Georg Olah koji je i koautor knjige *Petropoly: The Collapse of America's Energy Security Paradigm* iz 2006. godine [12]. Metanol je gorivo za motore s unutrašnjim izgaranjem i gorivne članke [13]. Zahvaljujući njegovom visokom oktanskom broju može ga se upotrebljavati izravno u vozilima s motorima s unutrašnjim izgaranjem u kojima se rabe dvije vrste goriva (flex-goriva, uključujući hibride i plug-in hibride). Metanol se može upotrebljavati kao gorivo za gorivne članke, bilo izravno ili neizravno (nakon pretvorbe u vodik u procesu parnog reformiranja). Metanol je kapljevina pri normalnim uvjetima što omogućava njegovo jednostavno skladištenje, prijevoz i distribuciju, slično benzinu i dizelu. Metanol ima visok oktanski broj (RON od 107 i MON od 92) što ga čini prikladnom zamjenom za benzin. Ima veću brzinu zapaljenja od benzina, što dovodi do veće učinkovitosti, kao i više latentne topline isparavanja (3,7 puta veća od benzina), što znači da se toplota koja nastane u motoru može učinkovitije ukloniti. Metanol izgara čišće od benzina, a rad je sigurniji u slučaju požara, ali ima samo polovicu volumnog sadržaja energije u odnosu na benzin (15,6 MJ/L vs 32,4 MJ/L).

Čisti metanol nije dobra zamjena za dizelsko gorivo. Međutim, jednostavno ga se dehidracijom prevodi u dimetil-eter koji je dobro dizelsko gorivo s višim cetanskim brojem 55-60 u odnosu na vrijednost 45-55 kod standardnog dizelskog goriva. To poboljšava sposobnost hladnog pokretanja zimi te smanjuje buku. U usporedbi s dizelskim gorivom, DME ima mnogo niže emisije NO_x i CO i ne emitira PM, SO_x . Metanol se može i već se rabi za proizvodnju biodizela preko transesterifikacije biljnih ulja. Metanol i DME mogu se kombinirati s hibridnim i plug-in tehnologijama vozila što omogućuje veću kilometražu i niže emisije. Također, oni se mogu upotrebljavati u gorivnim člancima izravno (DMFC) ili prevođenjem u vodik reformiranjem.

Prednosti ekonomije metanola

Prednosti ekonomije metanola u odnosu na ekonomiju etanola

Metanol, osim što je ugljikovodična molekula koja se može upotrebljavati kao gorivo, ima malo veze s etanolom. U Bijeloj knjizi [14], koju je tvrtka za razvoj tehnologija TIAX priredila za Metanol Institut, ističe se potreba uvođenja metanola kao temeljnog transportnog goriva u Sjevernoj Americi, a za to postoji više razloga:

- Može se dobiti od bilo koje organske tvari koristeći poznate tehnologije preko sinteznog plina. Ne upotrebljavaju se prehrambene žitarice i ne konkurira s proizvodnjom hrane. Količina metanola koja se može proizvesti iz biomase mnogo je veća od količine etanola. Ne samo da je metanol lako i jeftino proizvesti iz organskih sirovina, već može i značajno smanjiti emisije stakleničkih plinova u transportnom sektoru, za 65 % do 95 %. Takvo smanjenje bi uvelike utjecalo na ukupni ugljični otisak, s obzirom da transportni sektor čini 27 % svih emisija ugljika u SAD-u, što je odmah iza proizvodnje električne energije gdje on iznosi 31 %.

- Može konkurirati etanolu i biti nadopuna za njega na diverzificiranom energetsom tržištu.

Metanol dobiven iz fosilnih goriva jeftiniji je od etanola

- Može se miješati s benzinom poput etanola. Godine 2007. u Kini je umješavano više od 1 milijarde galona (3,8 milijuna m³) metanola u goriva, a krajem 2009. uvedena su dva standarda koji se odnose na metanolska goriva [15]. M85, mješavina 85 % metanola i 15 % benzina može se upotrebljavati slično kao E85 koja se prodaje na benzinskim postajama.

Po volumenu, metanol ima otprilike upola manji sadržaj energije u usporedbi s benzinom, ali motori s unutarnjim izgaranjem učinkovitije koriste tu energiju zbog niže temperature izgaranja. Preinaka benzinskih motora za rad na metanol skuplja je samo 100 do 200 \$ od preinake vozila sa etanol-benzinskim spremnicima (flex-fuel). Upravo je manji sadržaj energije po jedinici volumena jedan od glavnih argumenata, kojeg naglašavaju protivnici metanola. Ističe se da je potrebno više energije da bi se proizvelo metanol nego što se dobije kada se upotrebljava kao transportno gorivo te proizvodnja može biti neekonomična. Nadalje, ističu se korozivna svojstva metanola što znači da zahtijeva bolje mehanizme skladištenja i isporuke od benzina. Međutim, glavna je zapreka metanolu to što još nema jake lobiste u Washingtonu kao što je to slučaj s etanolom (poljoprivredni sektor). Zakon o izboru goriva i deregulaciji predložen je u američkom Kongresu 2015.

Prednosti ekonomije metanola u odnosu na ekonomiju vodika

- Metanol se može smatrati učinkovitim načinom skladištenja energije u usporedbi s komprimiranim vodikom [16]. Volumna gustoća energije metanola značajno je veća nego kod ukapljenog vodika, djelomično zbog male gustoće (71 g/L) tekućeg vodika. Tako je u litri metanola sadržano više vodika (99 g/L) nego u litri tekućeg vodika, a za metanol nije potrebno održavanje spremnika u kriogenim uvjetima (- 253 °C). Odnosno, 1 m³ metanola pri normalnim uvjetima sadrži 1660 Nm³ vodika (H₂), u usporedbi s tekućim vodikom gdje 1 m³ tekućeg vodika pri - 253 °C sadrži samo 788 Nm³ plina vodika.
- Infrastruktura za rad s ukapljenim vodikom jako je skupa. Uz manje preinake za metanol se može upotrebljavati postojeća infrastruktura za benzin.
- Može se miješati s benzinom (M85, smjesa sadrži 85 % metanola i 15 % benzina).
- Lak i jednostavan za uporabu. S druge strane, vodik je lako hlapiv i zahtijeva visoki tlak ili kriogene uvjete skladištenja.
- Smanjeni gubici: osiguravanje nepropusnosti u sustavima za skladištenje vodika mnogo je teže od sprečavanja curenja metanola. Toplina isparavanja ukapljenog vodika uzrokuje očekivane gubitke i do 0,3 % po danu u spremnicima zbog smanjivanja (pada) tlaka.

Nedostaci ekonomije metanola [17-22]

- Visoki troškovi energije povezani s proizvodnjom vodika (ako je potrebno za sintezu metanola).

- Ovisno o sirovini sama proizvodnja ne mora nužno biti čista.
- Uobičajeno se proizvodi iz sinteznog plina tako da ovisi o fosilnim gorivima (iako se teorijski može upotrebljavati bilo koji izvor).
- Gustoća energije (po masi ili volumenu) upola niža u odnosu na benzin i 24 % manja od etanola.
- Korozivan za neke metale uključujući aluminij, cink i mangan. Dijelovi motora za usisavanje goriva izrađeni su od aluminijskih. Slično kao kod etanola moraju se upotrebljavati kompatibilni materijali za spremnike za gorivo i brtve u motoru.
- Kao i kod sličnog, korozivnog i hidrofilnog etanola, postojeći cjevovodi namijenjeni za naftne proizvode ne mogu se upotrebljavati za transport metanola. Zato je za metanol nužan skuplji transport kamionima i vlakovima, sve dok se ne sagradi cijela nova infrastruktura cjevovoda.
- Metanol, kao alkohol, povećava propusnost nekih plastika spram para goriva (npr. polietilen visoke gustoće). Zbog te osobine metanola povećavaju se emisije hlapivih organskih spojeva (HOS) iz goriva, koje pridonose povećanoj izloženosti ozona u troposferi te mogućoj izloženosti čovjeka.
- Niska volatilnost na hladnom vremenu: može biti teško pokrenuti motor na čistom metanolu, koji, dalje, radi neučinkovito dok se ne zagrije. To je razlog zašto se općenito u motorima s unutrašnjim izgaranjem upotrebljava smjesa naziva M85 koja sadrži 85 % metanola i 15 % benzina. Benzin omogućuje da se motor pokrene čak i na niskim temperaturama.
- Metanol se općenito smatra toksičnim. Metanol je toksičan i eventualno smrtonosan kada se uzme u većim količinama (30 do 100 mL). Ali isto je s većinom motornih goriva, uključujući benzin (120 do 300 mL) i dizelsko gorivo. Benzin također sadrži brojne spojeve koji su poznati kao kancerogeni (npr. benzen). Metanol nije kancerogen, niti sadrži kancerogene tvari. Međutim, u tijelu se metanol može transformirati u formaldehid, koji je toksičan i kancerogen. Metanol se prirodno pojavljuje u malim količinama u ljudskom tijelu i u jestivim plodovima.
- Metanol je tekućina: to predstavlja veći rizik od požara u odnosu na vodik u otvorenim prostorima. Nakon curenja metanol se ne širi dalje. Za razliku od benzina metanol izgara nevidljivim plamenom. U usporedbi s benzinom, međutim, metanol je mnogo sigurniji. Teže ga je zapaliti i oslobađa manje topline kad gori. Požar izazvan metanolom može se ugasiti običnom vodom, dok benzin pluta na vodi i nastavlja gorjeti. Američka Agencija za zaštitu okoliša (EPA) procjenjuje da bi prebacivanje s benzina na metanol smanjilo učestalost požara povezanih s gorivima za 90 %.
- Metanol koji iscuri iz podzemnih spremnika goriva može se relativno brzo proširiti u tlu i zagaditi vodu, iako taj rizik nije u potpunosti istražen. Iskustva s MTBE aditivom kao podzemnim onečišćivačem naglašavaju važnost procjene mogućih utjecaja goriva i aditiva na okoliš. Međutim, slučajno ispuštanje metanola u okoliš uzrokovalo bi mnogo manje štete nego izlijevanje benzina ili nafte. Za razliku od tih goriva metanol, potpuno topljiv u vodi, brzo bi se razrijedio do koncentracije dovoljno niske za početak biološke razgradnje od mikroorganizama.

Metanol se upotrebljava za denitrifikaciju u postrojenju za pročišćavanje vode kao hranjiva tvar za bakterije.

Cijena metanola

Cijene metanola u pojedinim regijama značajno se razlikuju (tablica 4). Od siječnja 1993. do listopada 2001. proizvođačka cijena metanola u SAD-u rasla je približno s 0,20 do 1,50 dolara za galon odnosno 0,053 do 0,396 dolara za litru [23]. Uglavnom se cijena kretala između 0,30 dolara za galon (5 \$ / GJ, LHV) i 0,70 dolara za galon (12 \$ / GJ LHV). Odstupanja cijena često su posljedica prevelike ponude, ali cijena jako ovisi i o mogućnostima uvoza i cijeni prirodnog plina. Konkretni primjer dan u izvještaju Chemical Marketing Reporter iz 2003. godine pokazuje promjenu cijene metanola od 0,62 dolara za galon (10 \$ / GJ, LHV), na 0,40 dolara za galon (7 \$ / GJ, LHV) tijekom istog mjeseca [24].

U proizvodnji metanola iz prirodnog plina, većina troškova nastaje u procesima reformiranja i kondicioniranja plina. Analiza kapitalnih troškova ICI (Imperial Chemical Industries) procesa pokazuje strukturu troškova: desulfurizacija (2 %), reformiranje / hlađenje plina (32 %), proizvodnja pare (14 %), tlačenje (24 %), sinteza metanola (22 %) te destilacija (6 %) [25]. Uporaba suspenzijskog (slurry) umjesto cijevnog reaktora smanjuje troškove za opremu i troškove kompresijskih jedinica (niži pad tlaka kroz reaktor). Očekuje se da investicijski troškovi za LPMEOH (Liquid Phase Methanol) budu 5-23 % manji nego kod procesa u plinovitoj fazi istog kapaciteta [26]. Vermillion i sur. 2001 [27] ustanovili su da je kod proizvodnje metanola iz biomase cijena po galonu 0,30 do 0,55 dolara veća nego ako se proizvodi iz prirodnog plina.

U tablici 5 dani su troškovi za različite postupke proizvodnje metanola iz ugljena, a u tablici 6 troškovi za nekoliko postupaka proizvodnje metanola iz biomase.

Tablica 4: Cijene metanola u pojedinim regijama [28]

Područje	Po toni	Po litri
Europa	408 €/tona	0,323 €/Litar
Sjeverna Amerika	549 \$/tona	0,434 \$/ Litar
Azija	490 \$/tona	0,387 \$/Litar

* ρ (MeOH) = 0,792 g/cm³

Cijene metanola naspram benzina i dizela prema Metanexu dane su u tablici 5 [28]. One su mnogo niže u odnosu na benzin ili dizel, naročito u Europi. Cijena je računata u energetskim ekvivalentima prema dizelu i benzinu uz prosječne troškove distribucije.

Često se cijena metanola izražava u dolarima po milijun Btu (MMBtu) (tablica 6).

Tablica 5: Cijene metanola naspram benzina i dizela u Europi i SAD-u [28].

Područje	Benzin	Dizel	Metanol ^{c)}
SAD ^{a)}			
\$/L	0,9	1,035	0,8
[\$/galon]	[3,425]	[3,92]	[3,04]
EU ^{b)}			
[€/L]	1,236	1,178	0,59

a) Cijene prema EIA (<http://www.eia.gov/oog/info/gdu/gasdiesel.asp>) bez poreza.

b) Cijene prema energy.eu site: <http://www.energy.eu/> bez poreza.

c) Cijene prema Methanex (<http://www.methanex.com/products/methanolprice.html>).

Tablica 6: Cijene sirovina po regijama, u dolarima po milijun Btu (MMBtu) [5]

		Dolara po MMBtu		
		2006	2011	2016
Zemni plin	SAD	7,02	4,14	4,32
	Latinska Amerika	2,94	3,41	4,57
	Zapadnoeuropske zemlje	5,99	9,19	11,51
	Kina	3,78	7,53	7,73
	Bliskoistočne zemlje	0,91	1,36	1,59
Loživo ulje	Zapadnoeuropske zemlje	2,70	5,70	5,39
Ugljen	Kina	2,61	5,85	7,33
Gradski plin	Kina	0,50	0,50	0,50

Perspektiva proizvodnje metanola

Oporaba ugljikovog dioksida (Carbon Dioxide Recovery, CDR)

Proizvodnja metanola iz obnovljivih izvora ključni je trenutak u priči o metanolu. Postoje primjeri istraživanja koji idu u različitim smjerovima [29]. Tako, na Islandu, u Carbon Recycling International proizvode obnovljivi metanol korištenjem otpadnog CO₂ iz geotermalne elektrane i vodika iz elektrolize vode. Brojne druge tvrtke su u postupku komercijalizacije tehnologije za katalitičko stripiranje CO₂ iz atmosfere radi proizvodnje obnovljivog metanola. U Bruxellesu i u zemljama članicama EU-a aktivno se zagovara proizvodnja obnovljivog metanola [30]. Na tom tragu je i razmišljanje nobelovca George Olaha koji tvrdi da se umjesto emisije ugljičnog dioksida iz elektrana na ugljen on može pretvoriti u metanol te na taj način "reciklirati" smanjujući ukupne emisije ugljičnog dioksida u atmosferu [30]. Također, biometanol se može proizvesti iz različitih sirovina, vrste biomase, termokemijskim postupkom sličnim Fisher-Tropschovom postupku za BTL.

Može ga se miješati s benzinom, 10-20 %. U Kini, M10 i M85 se već upotrebljavaju u tisućama vozila. Metanol se također istražuje za uporabu kao gorivo u brodarstvu [31-33]. VärmlandsMethanol AB gradi pogon za proizvodnju metanola iz biomase (BTM) u Hagforsu u Švedskoj [34]. VärmlandsMetanol će uplinjavati biomasu (šumski ostaci), a zatim prevoditi pročišćeni sintezni plin u metanol. Tvornica će proizvoditi 300 t / dan goriva metanola i isporučivati županiji toplu vodu s termalnom dužnosti 15 MW. BioMCN, Nizozemska, prva je tvrtka u svijetu koja proizvodi i prodaje industrijske količine biometanola, upotrebljavajući glicerol kao sirovinu [35]. BioMCN razvija inovativne procese za proizvodnju biometanola koristeći razne sirovine, uključujući i sirovi glicerol, zeleni plin, biomasu i CO₂. SUPER methanol projekt koji se temelji na preradi sirovog glicerina u superkritičnim uvjetima radi proizvodnje metanola za ponovnu uporabu u postrojenju za biodizel (FP7-212180), za cilj ima proizvodnju metanola od sirovog glicerina, i ponovno korištenje metanola u tvornici biodizela [36]. To će poboljšati energijsku bilancu, održivost i ukupnu ekonomiju proizvodnje biodizela. Proučava se prerada glicerina i proizvodnja sinteznog plina prikladnog za sintezu metanola u jednom koraku (GTM - glicerol u metanol). Proizvođači će biti manje ovisni o proizvodnoj cijeni metanola.

U lipnju 2014. godine u Edmontonu, Kanada, Enerkem je pokrenuo postrojenje komercijalnih razmjera za proizvodnju metanola uplinjavanjem komunalnog čvrstog otpada (MSW) [37]. Objekt pretvara komunalni otpad u sintezni plin, koji se prevodi u metanol. Kao naredni korak planirana je dogradnja jedinice za pretvorbu metanola u etanol. Abengoa, Methanex i ostali partneri surađuju u razvoju GEM goriva (benzin, etanol, metanol mješavine) za uporabu u trkaćim automobilima. Istraživanje je prethodno provedeno na benzinskim mješavinama s "dvostrukim alkoholom" (npr. 10 % etanola plus 10 % metanola), koje imaju krivulju destilacije blizu čistog benzina, umanjujući utjecaj isparivosti goriva [38].

Novootkriveni katalizatori mogli bi dovesti do jeftine i čiste proizvodnje metanola - znanstvenici sa stanfordskog SLAC-a i danskog TU otkrili su novu vrstu katalizatora koji bi mogli dovesti do jeftine i čiste proizvodnje metanola. Također, postoji mogućnost proizvodnje viših alkohola, etanola i propanola [39]. Novi katalizatori na osnovi nikal-galija, razvijeni su pomoću kompjutoriziranih studija ogromnih baza podataka. Prethodno je (kroz period od tri godine) detaljno studiran proces sinteze metanola iz sinteznog plina kako bi se identificirala aktivna mjesta Cu-Zn-Al katalizatora.

Metanol u olefine (MTO)

Demonstracijsko postrojenje industrijskih razmjera u Feluy, Belgija koje financira tvrtka Total upotrebljava MTO proces kojeg su razvili u UOP / Hydro i Olefin Cracking Process (OCP), odnosno rezultat je zajedničkog razvoja tvrtki Total i UOP, nakon čega slijedi polimerizacija odnosno proizvodnja polimera. Olefini se mogu upotrebljavati kao sastavnice za napredna biogoriva [29,40]. U prosincu 2012. godine Woodspirit projekt, Nizozemska, izabran je za financiranje u iznosu od 199 milijuna € u prvom pozivu za dostavu prijedloga unutar programa NER300 financiranja za inovativne nisko-ugljične tehnologije [41].

Projekt treba pokazati proizvodnju biometanola u komercijalnom postrojenju velikog kapaciteta uporabom torefakcije biomase i uplinjavanjem procesnih tokova kao nove temeljne tehnologije. Izlaz projekta je 516 milijuna litara godišnje biometanola (413000 t godišnje). Tvornica se nalazi u Nizozemskoj pored postojećeg postrojenja sponzora projekta u Oosterholm, Farmsum. U projektu će se upotrijebiti 1,5 milijuna t drvne sječke godišnje.

U Sjedinjenim Američkim Državama je Maverick Synfuels razvio modularni sustav za proizvodnju metanola iz otpadnog plina, koji se zatim pretvara u olefine te u biogoriva ili druge bioproizvode [42]. U ožujku 2014. godine Maverick je obznanio partnerstvo s Plant Process Equipment Inc. radi proizvodnje i prodaju malih postrojenja za pretvaranje otpadnog plina u metanol uz niske troškove, a u rujnu 2014. godine modularni sustav postao je komercijalno dostupan.

Najnoviji iskorak predstavlja proizvodnja metanola izravno iz metana djelovanjem enzima izoliranog iz metanotrofnih bakterija, koje se hrane metanom. Ugradnjom tih enzima u polimer iz kojeg je 3D printanjem izrađen reaktor, pri čemu su enzimi zadržali 100 %-tnu aktivnost, omogućena je izravna pretvorba metana u metanol pri sobnoj temperaturi i normalnom tlaku [43].

Zaključak

Posljednjih godina svjedočimo stalnom porastu potražnje za metanolom te povećanju njegovih proizvodnih kapaciteta zbog proširivanja mogućnosti njegove primjene, prvenstveno kao goriva dok istovremeno njegova dosadašnja najznačajnija primjena kao kemikalije za dobivanje formaldehida stagnira. Posljedica je to različitih paralelnih procesa. S jedne strane, jeftini je plin iz škrljevca u SAD-u veliki poticaj ulaganju u proizvodnju metanola što je dovelo do izgradnje novih, velikih postrojenja, preseljenja postojećih ili uzrokovalo rad uz mnogo veće kapacitete u pogonima koji su prethodno radili na rubu isplativosti. S druge strane, pooštrena zakonska regulativa npr. za brodove koji prometuju u ekološki zaštićenim područjima odnosno nužnost pronalaženja načina za smanjenjem zagađenja u velikim gradovima, naročito u Kini, veliki su poticaj za ekonomiju metanola. Dodatna je prednost i poticaj mogućnost proizvodnje biometanola iz različitih sirovina npr. glicerina, zelenog plina, različitih vrsta biomase pa čak i CO₂. Razvijaju se inovativni procesi za proizvodnju velikih količina biometanola koji se može koristiti bilo kao važna biokomponenta za namješavanje ili samostalno biogorivo. Prethodno istaknuti impulsi rezultiraju porastom značaja i proizvodnje metanola ne samo lokalno već i globalno.

Literatura

1. <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/methanol-to-gasoline> (pristupljeno prosinac 2015)
2. <http://www.methanol.org/Methanol-Basics/The-Methanol-Industry.aspx> (pristupljeno prosinac 2015)
3. https://www.ihs.com/pdf/Methanol-Fuels_211004110913060132.pdf (pristupljeno prosinac 2015)

4. <https://www.argusmedia.com/Mkting/PetChems/~media/371D2FC2C53C4F43AFF1E8C53E8B27E.ashx> (pristupljeno prosinac 2015)
5. http://www.ptq.pemex.com/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2012/PEMEX_DJohnson.pdf (pristupljeno prosinac 2015)
<http://www.petroleum-economist.com/pdf/BradBoyd.pdf> (pristupljeno prosinac 2015)
6. <http://www.formacare.org/march-2015-an-interview-with-greg-dolan-ceo-of-the-methanol-institute/> (pristupljeno prosinac 2015)
7. Fabio Faraguna, Ante Jukić Novi petrokemijski procesi na temelju izravne pretvorbe metana, Kem. Ind. 64(1-2)(2015)27-37
8. www.methanolmsa.com (pristupljeno prosinac 2015)
9. <http://www.icis.com/resources/news/2014/09/26/9824067/market-outlook-mega-mega-methanol-plants-planned-in-us-to-feed-china-mto/> (pristupljeno prosinac 2015)
10. <http://mcgroup.co.uk/news/20140207/methanol-consumption-touched-lose-63-mln-tonnes-mark.html> (pristupljeno prosinac 2015)
11. <http://www.forbes.com/sites/jackperkowsky/2014/06/17/china-leads-in-renewable-investment-again/> (pristupljeno prosinac 2015)
12. Georg Olah . Petropoly: The Collapse of America's Energy Security Paradigm (2006).
13. <http://www.methanol.org/energy/resources/alternative-fuel/methanol-flexible-fuel-vehicles.aspx> (pristupljeno prosinac 2015)
14. http://www.methanol.org/getdoc/300af053-04bd-4b2a-8dce-f6a3e4c4d4ce/MI-Renewable-Methanol-Pathways-White-Paper_final.aspx (pristupljeno prosinac 2015)
15. <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2009/November/13110901.asp>
16. <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=9991> (pristupljeno prosinac 2015)
17. <http://hypertextbook.com/facts/2005/JennyHua.shtml> (pristupljeno prosinac 2015)
18. <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5882923> (pristupljeno prosinac 2015)
19. http://www.methanol.org/pdf/frame.cfm?pdf=Methanol_humantox_rev.pdf (pristupljeno prosinac 2015)
20. <http://www.antizol.com/mpoisono.htm> (pristupljeno prosinac 2015)
21. <http://www.epa.gov/otaq/consumer/08-fire.pdf> (pristupljeno prosinac 2015)
22. <http://www.methanol.org/pdf/evaluation.pdf> (pristupljeno prosinac 2015)
23. Davenport, B. (2002). "Methanol." *Chemical Economics Handbook Marketing Research Report*, SRI International, Menlo Park, CA. Report number 674.5000.
24. <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf> (pristupljeno prosinac 2015)
25. Wender, I. (1996). "Reactions of synthesis gas." *Fuel Processing Technology*, 48(3), 189-297.
26. C. N. Hamelinck and A.P.C. Faaij. Future Prospects for Production of Methanol and Hydrogen from Biomass. *Journal of Power Sources*, 111(1)(2002)1-22
27. B. Vermillion, P. Nguyen and E. Q. Tsan Feasibility Study of Methanol as Transportation Fuel. University of California, San Diego – Methanol Conversion Group, San Diego, CA, 2001.
28. http://ec.europa.eu/clima/news/docs/2012071201_swd_ner300.pdf (pristupljeno prosinac 2015)

29. <http://www.wsj.com/articles/SB10001424127887324577304579057623877297840> (pristupljeno prosinac 2015)
30. <http://biofuelstp.eu/methanol.html> (pristupljeno prosinac 2015)
31. <http://methanol.org/getattachment/cbaf847-88c6-4736-8823-82ac55dc9d45/2013-Milestones-Final.pdf.aspx> (pristupljeno prosinac 2015)
32. <http://www.methanol.org/getattachment/23d14ecd-686d-4043-b640-7a5c36d1e064/2015-Methanol-Milestones.pdf.aspx> (pristupljeno prosinac 2015)
33. http://www.methanol.org/getdoc/300af053-04bd-4b2a-8dce-f6a3e4c4d4ce/MI-Renewable-Methanol-Pathways-White-Paper_final.aspx (pristupljeno prosinac 2015)
34. <http://www.varmlandsmetanol.se> (pristupljeno prosinac 2015)
35. http://www.chemrec.se/BioMCN_making_bio-methanol_from_glycerine.aspx (pristupljeno prosinac 2015)
36. <http://www.supermethanol.eu> (pristupljeno prosinac 2015)
37. <http://ethanolproducer.com/articles/8164/enerkem-advances-methanol-ethanol-strategy-with-offtake-agreement> (pristupljeno prosinac 2015)
38. V. F. Andersen et al., Distillation Curves for Alcohol-Gasoline Blends, *Energy Fuels*, 24 (4)(2010)2683–2691
39. <https://www6.sllac.stanford.edu/research/scientific-programs.aspx> (pristupljeno prosinac 2015)
40. http://www.totalrefiningchemicals.com/SiteCollectionDocuments/Brochures/Thematic/brochure_mto_en.pdf (pristupljeno prosinac 2015)
41. http://ec.europa.eu/clima/news/docs/2012071201_swd_ner300.pdf (pristupljeno prosinac 2015)
42. <http://www.biodieselmagazine.com/articles/186199/maverick-synfuels-introduces-modular-gtl-methanol-plants> (pristupljeno prosinac 2015)
43. <https://www.llnl.gov/news/3-d-printed-polymer-turns-methane-methanol> (pristupljeno svibanj 2016)

Autor/Author

Elvira Vidović

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska; e-mail: evidov@fkit.hr

Primljeno/Received

6.6.2016.

Prihvaćeno/Accepted

21.6.2016.